

УДК 553.212, 552.111

Н.С. Арьяева¹, Е.В. Коптев-Дворников², Д.А. Бычков³

ЛИКВИДУСНЫЙ ТЕРМОБАРОМЕТР ДЛЯ МОДЕЛИРОВАНИЯ РАВНОВЕСИЯ ХРОМШПИНЕЛИДЫ — РАСПЛАВ: МЕТОД ВЫВОДА И ВЕРИФИКАЦИЯ

Ликвидусный термобарометр хромшпинелиды–силикатный расплав получен путем обработки методами многомерной статистики выборки из 234 экспериментальных равновесий хромшпинелидов с базитовыми расплавами. Уравнения с низкой погрешностью воспроизводят экспериментальные составы в широком диапазоне состава базитов, температуры и давления. Верификация термобарометров продемонстрировала, что максимальная погрешность воспроизведения температуры ликвидуса не превышает ± 12 °С. Уровень появления кумулятивных хромшпинелидов в вертикальном разрезе Бураковского интрузива предсказан с погрешностью ± 50 м.

Ключевые слова: хромит, хромшпинелиды, шпинель, силикатный расплав, уравнение, термобарометр, моделирование.

A system of equations of thermobarometer for Chromian spinel — silicate melt equilibrium was obtained by multiple linear regression of 234 experimental data of the solubility of chromian spinels in basaltic melts. Equation reproduces with small error experimental data in a wide range of basalt compositions, temperatures and pressures. Verification of thermobarometers showed the maximum error in liquidus temperature reproducing does not exceed ± 12 °C. The level of cumulative Cr-spinels appearance in the vertical structure of Burakovsky intrusion predicted with the error ± 50 m.

Key words: chromium, chromian spinel, silicate melt, equation, thermobarometry, modeling.

Введение. Крупные расслоенные мафит-ультрамафитовые плутоны — важные источники меди, никеля, элементов платиновой группы, хрома, железа, титана, ванадия и др. Все руды (кроме придонных медно-никелевых руд) представлены выдержанными по простиранию горизонтами сплошных (хромитовые и титаномагнетитовые) или шпировидных (малосульфидные платинометаллы) руд, пространственно ассоциирующих с ритмически расслоенными пачками пород.

Для выяснения причины ритмической расслоенности мафит-ультрамафитовых плутонов была предложена понятийная многослойно-сuspензионная модель [Быčkova, Коптев-Дворников, 2004]. Разработанная ранее программа КриМинал (программа расчета равновесной кристаллизации силикатных систем с использованием в качестве целевой функции суммы минеральных миналов) [Бычков, Коптев-Дворников, 2005; Vuchkov, Koptev-Dvornikov, 2014] — прообраз термодинамического блока для численной многослойно-сuspензионной модели динамики внутрикамерной дифференциации, которая представляет дальнейшее развитие конвекционно-кумуляционной

модели [Френкель, Ярошевский, 1978; Коптев-Дворников и др., 1979], реализованной затем в динамическом блоке программы КОМАГМАТ [Френкель и др., 1988; Френкель, 1995; Арискин, Бармина, 2000].

Для термодинамического блока необходимо вывести уравнения ликвидусных термобарометров для силикатных и железорудных минералов. Термобарометры — системы уравнений для описания равновесий минералов — твердых растворов с силикатными расплавами, основанных на температурных зависимостях констант равновесия реакций образования компонентов минералов из компонентов расплава. Мы предлагаем систему уравнений термобарометра для равновесия хромшпинелиды–расплав.

Вывод уравнений термобарометра хромшпинелиды–расплав. Хромшпинелиды — минералы многокомпонентной системы твердых растворов непостоянного состава с общей формулой $(\text{Mg}, \text{Fe})^{2+}(\text{Cr}, \text{Al}, \text{Fe})^{3+}_2\text{O}_4$, кроме того, может присутствовать Ti^{4+} (ульвошпинель $\text{Fe}^{2+}(\text{Fe}^{2+}\text{Ti}^{4+})\text{O}_4$). Они представляют собой типичный продукт магматогенного минералообразования, связанный

¹ ИГЕМ РАН, лаборатория анализа минерального вещества, вед инженер; e-mail: arjana@mail.ru

² Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, геологический факультет, кафедра геохимии, ст. науч. с., доцент, канд. геол.-минерал. н.; e-mail: e.koptev@geol.msu.ru

³ Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, геологический факультет, кафедра геохимии, науч. с.; e-mail: krok@geol.msu.ru

главным образом с ультраосновными и основными породами, нередко встречаются в качестве первичных включений в кристаллах оливина.

В результате развития экспериментальных технологий в 1970–1980 гг. стало возможно проводить эксперименты с железосодержащими силикатными системами в условиях контролируемой фугитивности кислорода, определяющей распределение разновалентных форм железа в расплаве. Установление связи Fe^{3+}/Fe^{2+} с температурой, летучестью кислорода, составом расплава (уравнения Килинка, Сэка и др. [Арискин, Бармина, 2000]) открыли дорогу для разработки уравнений, описывающих равновесия силикатных расплавов с железорудными минералами в широком диапазоне температуры и летучести кислорода.

К настоящему времени разработано несколько термодинамических и эмпирических моделей, позволяющих предсказывать кристаллизацию хромшпинелидов как функцию от температуры, давления, летучести кислорода и состава расплава [Sack, Ghiorso, 1991; Ariskin, Nikolaev, 1996; Poustovetov, 2000].

Наше исследование мотивировано не тем, что предложенные конструкции не устраивают нас по точности воспроизведения составов и температур, а тем, что к настоящему времени для программы КриМинал уже выведены уравнения ликвидусных термобарометров для силикатов (оливин, плагиоклаз, авгит, пижонит, ортопироксен) [Коптев-Дворников, Бычков, 2007], а также разработан термобарометр для сульфидной фазы [Коптев-Дворников и др., 2012, Арьяева и др., 2013]. Разработанные уравнения термобарометров для силикатных и сульфидной фаз воспроизводят экспериментальные данные и природные распределения с малыми погрешностями. Цель нашей работы — представить систему уравнений ликвидусного термобарометра хромшпинелиды — силикатный расплав, алгоритмически совместимую с термобарометрами для других фаз.

Ранее при разработке сульфидного термобарометра мы сделали два принципиальных шага. Во-первых, оптимизировали не логарифмическое, а экспоненциальное уравнение зависимости содержания серы в сульфидонасыщенных расплавах от состава расплава, температуры, давления и летучести кислорода. Во-вторых, для оценки качества термобарометра использовалась статистическая величина доверительного интервала для линии регрессии на графике корреляции между расчетными и экспериментальными значениями содержания серы [Арьяева и др., 2013]. Эти же приемы мы использовали при разработке системы уравнений хромшпинелидового термобарометра.

Для создания выборки мы использовали версию базы данных ИНФОРЭКС [Арискин и др., 1997], включающую результаты закалочных экспериментов, выполненных с 1977 по 2007 г. Всего

отобрано 338 экспериментов, соответствующих следующим условиям:

1) из экспериментов, проведенных в «сухих» условиях, выбраны те, в которых есть данные о составах находящихся в равновесии расплавов и хромшпинелидов;

2) разрабатываемая модель направлена на моделирование кристаллизации и динамики формирования интрузивов мафит-ультрамафитового ряда. Поэтому в выборках оставлены те эксперименты, в которых составы расплавов находились в диапазоне от ультраосновных до средних (масс.%): $45 < SiO_2 < 60$, $TiO_2 < 4$, $Al_2O_3 < 20$, $FeO < 20$ масс.%;

3) значения активности компонентов в силикатном расплаве рассчитываются согласно двухрешеточной модели силикатной жидкости Нильсена с соавторами (см. [Френкель и др., 1988]). Эта модель предполагает, что сумма содержаний $X'_{NaO_{0,5}} + X'_{KO_{0,5}}$ меньше содержания $X'_{AlO_{1,5}}$. Поэтому выборку проверяли на положительное значение $X'_{AlO_{1,5}} - X'_{NaO_{0,5}} - X'_{KO_{0,5}}$, где X' — мольная доля компонента в расплаве.

Затем из этой выборки были удалены эксперименты с содержанием Cr_2O_3 в хромшпинелиде < 15 масс.%. Эта концентрация отвечает нижней границе содержания хрома в наиболее часто встречающихся природных хромшпинелидах [Бетехтин, 2007]. Это сократило число экспериментов в выборке до 304. Чтобы использовать эти данные для термодинамического моделирования, следует исключить из выборки заведомо неравновесные эксперименты. Среди исследователей существует консенсус, что для достижения равновесия между шпинелью и расплавом необходима выдержка экспериментов около 100 ч при температуре $< 1250-1200$ °C [Арискин, Николаев, 1996]. Эти авторы предложили следующее время выдержки (τ) для трех температурных интервалов: $\tau \geq 96$ ч в диапазоне $1150 < T < 1200$ °C, $\tau \geq 72$ ч в диапазоне $1201 < T < 1300$ °C и $\tau \geq 48$ ч в диапазоне $1301 < T < 1500$ °C. Для сохранения в выборке большего числа экспериментов, выполненных при высоких значениях давления, мы оставили в выборке эксперименты с $\tau \geq 48$ ч в диапазоне $1201 < T < 1300$ °C и с $\tau \geq 24$ ч в диапазоне $1301 < T < 1500$ °C. По существу, эти временные ограничения являются постулатами, справедливость которых может быть оценена по результатам исследования, в основу которого положены эти допущения. Вышеперечисленным условиям удовлетворяют 250 экспериментов.

Хромшпинелиды, в отличие от относительно простых твердых растворов оливина или плагиоклаза, — минералы многокомпонентной системы твердых растворов непостоянного состава. Определение содержания миналов для хромшпинелидов затруднено тем, что в зависимости от порядка пересчета анализов набор миналов и их концентрация для одного и того же химического состава хромита могли существенно различаться.

Возможно, это одна из причин, по которой исследователи отказались от уравнений термобарометров, основанных на константах равновесия образования соответствующих миналов из компонентов расплава, предложив иные подходы, например [Sack, Ghiorso, 1991; Ariskin, Nikolaev, 1996; Poustovetov, 2000]. Тем не менее для сохранения алгоритмического единообразия разрабатываемой программы КриМинал мы решили представить составы хромшпинелидов в виде миналов, предложив единый порядок пересчета с использованием принципа кислотно-основного взаимодействия:

1) в пересчете на миналы участвуют 6 главных катионов шпинелидов Mg^{2+} , Fe^{2+} , Ti^{4+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} , Al^{3+} ;

2) пересчет суммарного железа ($Fe^{общ}$) на Fe^{2+} и Fe^{3+} проводился двумя способами. Согласно стехиометрии, учитывая Ti как ульвошпинелевый компонент $Fe^{2+}_2Ti^{4+}O_4$, суммы мольных долей $(X_{Mg}^{2+} + X_{Fe}^{2+} - X_{Ti}^{4+}) = 1/3$, а сумма $(X_{Fe}^{3+} + X_{Cr}^{3+} + X_{Al}^{3+} + 2X_{Ti}^{4+}) = 2/3$, поскольку сумма мольных долей всех катионов равна 1.

Таким образом,

$$X_{Fe}^{3+} = 2/3 - (X_{Cr}^{3+} + X_{Al}^{3+} + 2X_{Ti}^{4+}),$$

$$X_{Fe}^{2+} = X_{Fe}^{общ} - X_{Fe}^{3+}.$$

Второй способ основан на балансе зарядов. Сумма зарядов кислорода на три катиона в формуле шпинели равна -8 . Следовательно, для суммы мольных долей катионов, равных 1, заряд кислорода составляет $-8/3$. В предположении, что все $Fe^{общ}$ двухвалентное, сумма зарядов катионов (Σ^Z) в пересчете на мольные доли катионов — $\Sigma^Z = 2X_{Mg}^{2+} + 2X_{Fe}^{общ} + 3X_{Cr}^{3+} + 3X_{Al}^{3+} + 4X_{Ti}^{4+}$. Поскольку часть $X_{Fe}^{общ}$ трехвалентная, то эта сумма оказывается $< 8/3$. Следовательно, на долю трехвалентного железа приходится заряд $3X_{Fe}^{3+} = 8/3 - \Sigma^Z$. Отсюда следуют выражения для мольных долей трех- и двухвалентного железа:

$$X_{Fe}^{3+} = (8/3 - \Sigma^Z)/3, \quad X_{Fe}^{2+} = X_{Fe}^{общ} - X_{Fe}^{3+}.$$

Оба способа пересчета дают одинаковый результат, при котором всегда $(X_{Fe}^{3+} + X_{Cr}^{3+} + X_{Al}^{3+} + 2X_{Ti}^{4+}) = 2(X_{Mg}^{2+} + X_{Fe}^{2+} - X_{Ti}^{4+})$, что исключает возможность появления избытка или дефицита каких-либо компонентов при дальнейшем пересчете на миналы.

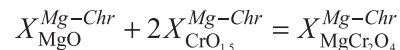
К пересчету химических составов хромшпинелидов на миналы мы подошли формально, принимая во внимание кислотно-основные свойства оксидов. В соответствии с валентностью катионы подразделены на две естественные группы — двухвалентные и с более высокой валентностью. В каждой валентной группе по уменьшению основности оксидов катионы выстраиваются в следующий ряд: двухвалентные Mg^{2+} , Fe^{2+} и с более высокой валентностью — Al^{3+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} , Ti^{4+} [Маракушев, 1982]. В первую очередь объединены более основные катионы из каждой группы, а по

мере их исчерпания объединяемые пары катионов последовательно смещали в сторону уменьшения основности.

Таким образом, сначала весь Al^{3+} связывается с соответствующим количеством Mg^{2+} :



остаток Mg^{2+} связывается с эквивалентным количеством Cr^{3+} (во всех хромшпинелидах из выборки с вышеуказанными ограничениями $Mg^{2+} > Al^{3+}$):

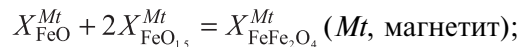


(*Mg — Chr*, магнезиохромит);

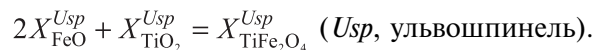
остаток Cr^{3+} связывается с Fe^{2+} (во всех хромшпинелидах Cr^{3+} больше, чем остаток Mg^{2+}):



остаток Fe^{2+} связывается с Fe^{3+} (Fe^{2+} во всех хромшпинелидах выборки больше остатка Cr^{3+}):

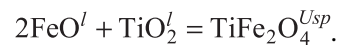
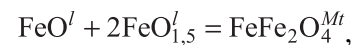
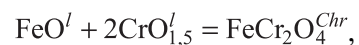
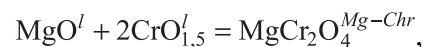
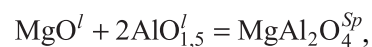


и, наконец, весь Ti^{4+} связывается с эквивалентным остатком Fe^{2+} :



Предложенный порядок пересчета анализов хромшпинелидов на миналы в рассматриваемой нами выборке привел к тому, что практически все 5 миналов ($MgAl_2O_4$, $MgCr_2O_4$, $FeCr_2O_4$, $FeFe_2O_4$, $TiFe_2O_4$) присутствуют во всех экспериментальных хромшпинелидах, что гарантирует высокую статистическую обоснованность всех термобарометров. Предпринятые нами другие порядки пересчета приводили к появлению небольшого числа некоторых миналов, которые при обработке давали бы статистически недостоверные термобарометры.

Образование вышеперечисленных миналов из расплава происходит в результате следующих гетерофазовых реакций:



Ранее [Коптев-Дворников, Бычков, 2007; Арьяева и др., 2013] был предложен вид уравнений для расчета содержания миналов в минералах, учитывающий уравнения констант равновесия гетерофазовых реакций образования этих миналов. Такой же вид уравнений мы использовали для расчета содержаний миналов в хромшпинелидах (1).

$$\begin{aligned}
 X^{Sp} &= \exp \left[\frac{(A^{Sp} + \beta^{Sp} P)/T + B^{Sp} + D^{Sp} \lg fO_2 +}{\sum J_i^{Sp} X_i + \ln \alpha_{MgO} + 2 \ln \alpha_{AlO_{1.5}}} \right], \\
 X^{Mg-Chr} &= \exp \left[\frac{(A^{Mg-Chr} + \beta^{Mg-Chr} P)/T + B^{Mg-Chr} +}{D^{Mg-Chr} \lg fO_2 + \sum J_i^{Mg-Chr} X_i + \ln \alpha_{MgO} + 2 \ln \alpha_{CrO_{1.5}}} \right], \\
 X^{Chr} &= \exp \left[\frac{(A^{Chr} + \beta^{Chr} P)/T + B^{Chr} + D^{Chr} \lg fO_2 +}{\sum J_i^{Chr} X_i + \ln \alpha_{FeO} + 2 \ln \alpha_{AlO_{1.5}}} \right], \\
 X^{Mt} &= \exp \left[\frac{(A^{Mt} + \beta^{Mt} P)/T + B^{Mt} + D^{Mt} \lg fO_2 +}{\sum J_i^{Mt} X_i + \ln \alpha_{FeO} + 2 \ln \alpha_{FeO_{1.5}}} \right], \\
 X^{Usp} &= \exp \left[\frac{(A^{Usp} + \beta^{Usp} P)/T + B^{Usp} + D^{Usp} \lg fO_2 +}{\sum J_i^{Usp} X_i + 2 \ln \alpha_{FeO} + \ln \alpha_{TiO_2}} \right],
 \end{aligned}
 \tag{1}$$

где P — давление, кбар; T — абсолютная температура; fO_2 — летучесть кислорода; X_i — мольная доля i -го компонента расплава; A , β , D , J_i — коэффициенты при соответствующих переменных; B — константа; α_i — значения активности исходных компонентов в расплаве согласно двухрешеточной модели силикатной жидкости Нильсена с соавторами (см. [Френкель и др., 1988]). Из вида известных физико-химических уравнений следует термодинамический смысл этих констант:

$$\begin{aligned}
 A &\approx \Delta H/R, \quad \beta \approx -\Delta V/R, \\
 \left\{ B + DfO_2 + \sum_{i=1}^n J_i X_i \right\} &\approx -\Delta S/R,
 \end{aligned}$$

где ΔH , ΔV и ΔS — энтальпийный, объемный и энтропийный эффекты фазовой реакции соответственно; R — универсальная газовая постоянная.

Нахождение коэффициентов при переменных (оптимизация) выполнялось путем минимизации квадратов разностей между расчетными и экспериментальными значениями содержания миналов с использованием надстройки «поиск решения» в программе Excel.

В выборке присутствует 83 высокобарных эксперимента (74 при 10 кбар и 9 при 15 кбар). Все эксперименты выполнялись в графитовых капсулах без контроля летучести кислорода. В связи с этим в расчетах мы постулировали значения летучести кислорода, отвечающие буферу СОС. В первую очередь были найдены коэффициенты для части выборки с экспериментами при давлении 1 атм, в которых определена летучесть кислорода, затем к ней добавили высокобарные эксперименты с постулированной летучестью кислорода. Нахождение коэффициентов для общей выборки не привело к

существенному изменению значений коэффициентов уравнений.

Окончательные коэффициенты рассчитывались в два этапа. Сначала анализ проводился для полной выборки из 250 экспериментов. Как правило, распределение разностей между экспериментальными и расчетными значениями содержания миналов подчиняются нормальному закону, что позволяет рассматривать их как случайные отклонения от расчетных величин, вызванные аналитическими погрешностями, отклонениями от равновесия, погрешностями измерения экспериментальных параметров и т.п. Для некоторых экспериментов разности отклонялись от нормального распределения, причем эти точки не имели систематических отличий по условиям экспериментов. Эти экспериментальные точки удаляли из выборки. Затем коэффициенты рассчитывали повторно. Окончательная выборка включала результаты 234 экспериментов (табл. 1).

(Получить последнюю версию ИНФОРЭКС'а можно у авторов базы данных по запросу на *e-mail*: ariskin@geokhi.ru. Кроме того, полную информацию о выборке, включая составы сосуществующих фаз, значения экспериментальной температуры, летучести кислорода и давления могут быть предоставлены после запроса по *e-mail*: ekortev@geol.msu.ru)

Диапазон условий и составов полученной выборки характеризуется температурой от 1149 до 1500 °С; давлением от 1 атм до 15 кбар; летучестью кислорода $\lg fO_2$ от $-12,93$ до $-4,88$ (от QFM= $-4,63$ до QFM= $+2,47$).

Полученные в результате оптимизации значения коэффициентов приведены в табл. 2.

В ряде случаев в результате статистической обработки линейные тренды на графиках корреляции расчетных и экспериментальных значений существенно отклоняются от линии равных значений, причем отсутствуют эксперименты, сильно отклоняющиеся от общего массива точек, при этом распределение разностей носит нормальный характер.

В этих случаях для улучшения согласования между расчетными и экспериментальными значениями вводится дополнительная поправка в виде линейного уравнения

$$X^{minal} = aX'^{minal} + b, \tag{2}$$

где X'^{minal} — содержание минала, рассчитанное по уравнению вида (1), a и b — коэффициенты в уравнении линейного тренда для корреляции между экспериментальными и расчетными содержаниями минала.

Тестирование термбарометров в программе КриМинал. Корреляция экспериментальных составов хромшпинелидов с рассчитанными в программе КриМинал по уравнениям (1) с коэффициентами из табл. 2 показана на рис. 1 (для наглядности и

Таблица 1

Список экспериментов, отвечающих критериям выборки для вывода системы уравнений термобарометров хромшпинелиды–расплав

Номер по порядку	Номер публикации, N*	Номера опытов в публикации, n**	Диапазон условий		
			T, °C	P, кбар	fO ₂
1	28	16, 18, 29	1211–1224	0,001	–8,3 ... –8,53
2	30	13	1224	0,001	–8,05
3	31	11, 62	1235	0,001	–7,92
4	49	6	1400	10	–5,77
5	73	1, 2, 5–10, 13–14, 17–19, 22, 25–29, 31–32, 36–37, 41–42, 45–46	1157–1339	0,001	–6,13... –12,22
6	74	3, 11, 14–17	1175–1250	0,001	–5,5...–9,5
7	76	2–18, 20–50, 53, 54	1200–1500	0,001	–4,88...–11,4
8	77	4, 5	1240	0,001	–8,00
9	93	1, 6–19, 22, 24, 28–32, 35, 36, 39–44, 46–58, 63–66	1173–1400	0,001, 10	–5,1...–10,82
10	97	20, 25	1201–1203	0,001	–6,29...–7,24
11	158	1, 3, 4, 8, 14, 16, 18, 19	1270–1390	10	–8,23...–9,09
12	165	13	1200	0,001	–12,93
13	175	48, 52, 53, 57	1300–1335	15	–8,45...–8,21
14	194	3–5, 15, 17–22	1149–1328	0,001	–4,97...–6,89
15	262	3	1310	10	–8,79
16	291	29, 31, 33, 35	1325–1400	10, 15	–7,78...–8,68
17	292	9	1400	15	–7,79
18	298	4, 5, 15–18, 23–25	1300–1390	10	–8,23...–8,86
19	299	8, 31	1325, 1344	10	–8,55, –8,68
20	300	16, 37	1301–1450	10,18	–7,85...–8,86
21	309	1–7, 11–14, 16–29	1270–1390	10	–8,23...–9,09
22	311	4, 5, 7, 14, 16, 17	1340–1450	10	–7,85...–8,57
23	312	20	1325	15	–8,28
24	323	10, 12–15, 17	1270–1300	10	–8,86...–9,09
25	324	2, 7, 9, 13–15, 20–24	1240–1375	10	–8,34...–9,33
26	346	59, 60	1375,1400	15	–7,78...–7,94

Примечания. *Номера публикаций (N) в файле bibl.txt базы данных ИНФОРЕКС; **номера опытов (n) из каждой публикации (N) в файлах базы данных ИНФОРЕКС.

Таблица 2

Значения коэффициентов и констант для уравнений (1), найденные с применением надстройки «поиск решения» в программе Excel для миналов хромшпинелида, и значения поправочных коэффициентов *a* и *b* в уравнении (2)

Коэффициент, константа	MgAl ₂ O ₄	MgCr ₂ O ₄	FeCr ₂ O ₄	FeFe ₂ O ₄	TiFe ₂ O ₄
A	4371,68	29438,8	32518,94	4866,2	6289,88
β	39,13	–211,39	–58,02	–38,37	–84,15
B	15,11	–238,72	47,28	56,26	54,22
D	0,078	0,51	0,45	0,053	0,04
J _{Si}	–18,85	232,91	–55,04	–52,17	–51,98
J _{Ti}	–9,33	228,48	–55,52	–46,73	–38,94
J _{Al}	–13,49	235,31	–42,4	–47,51	–63,99
J _{Fe³⁺}	–31,86	194,44	–87,9	–147,31	–70,34
J _{Fe²⁺}	–5,78	241,67	–47,61	–62,53	–68,78
J _{Mg}	–11,79	236,46	–52,6	–46,52	–51,34
J _{Ca}	–8,38	251,45	–46,74	–49,63	–45,72
J _{Na}	–2,49	238,06	–53,4	–56,63	–49,05
J _K	–6,74	261,54	–37,49	–62,54	–65,14
J _{Cr}	0	0	–516,95	–69,33	0
Поправочные коэффициенты <i>a</i> и <i>b</i>					
<i>a</i>	1	0,72	0,64	1	1
<i>b</i>	0	9,09	10,67	0	0

облегчения сравнения с химическими анализами экспериментальных хромшпинелидов расчетные мольные содержания миналов пересчитаны на масс.% оксидов).

Один из статистически обоснованных критериев качества термобарометров — размер доверительного интервала на заданном уровне значимости линейной регрессии между экспериментальными и расчетными величинами. Погрешности (величины доверительных интервалов на 95%-ном уровне надежности) рассчитанного нами термобарометра составляют <±1,5 масс.% для Al₂O₃ и Cr₂O₃, < ±0,5 масс.% для Fe₂O₃, FeO, MgO и <0,15 масс.% для TiO₂. Преимущество доверительных интервалов для оценки качества термобарометров заключается в их наглядности и возможности прямого использования в расчетах, что продемонстрировано ниже при верификации на природных объектах. Среднее значение разностей между экспериментальными и расчетными значениями составов для Al₂O₃, Fe₂O₃ составляет — <0,5 масс.%, для TiO₂, FeO, MgO — <0,05 масс.%, а для Cr₂O₃ = –0,9 масс.%.

Верификация воспроизведения значений экспериментальной температуры ликвидуса выполнялась также в программе КриМинал (рис. 2). Среднее значение разностей между экспериментальными и расчетными значениями температуры

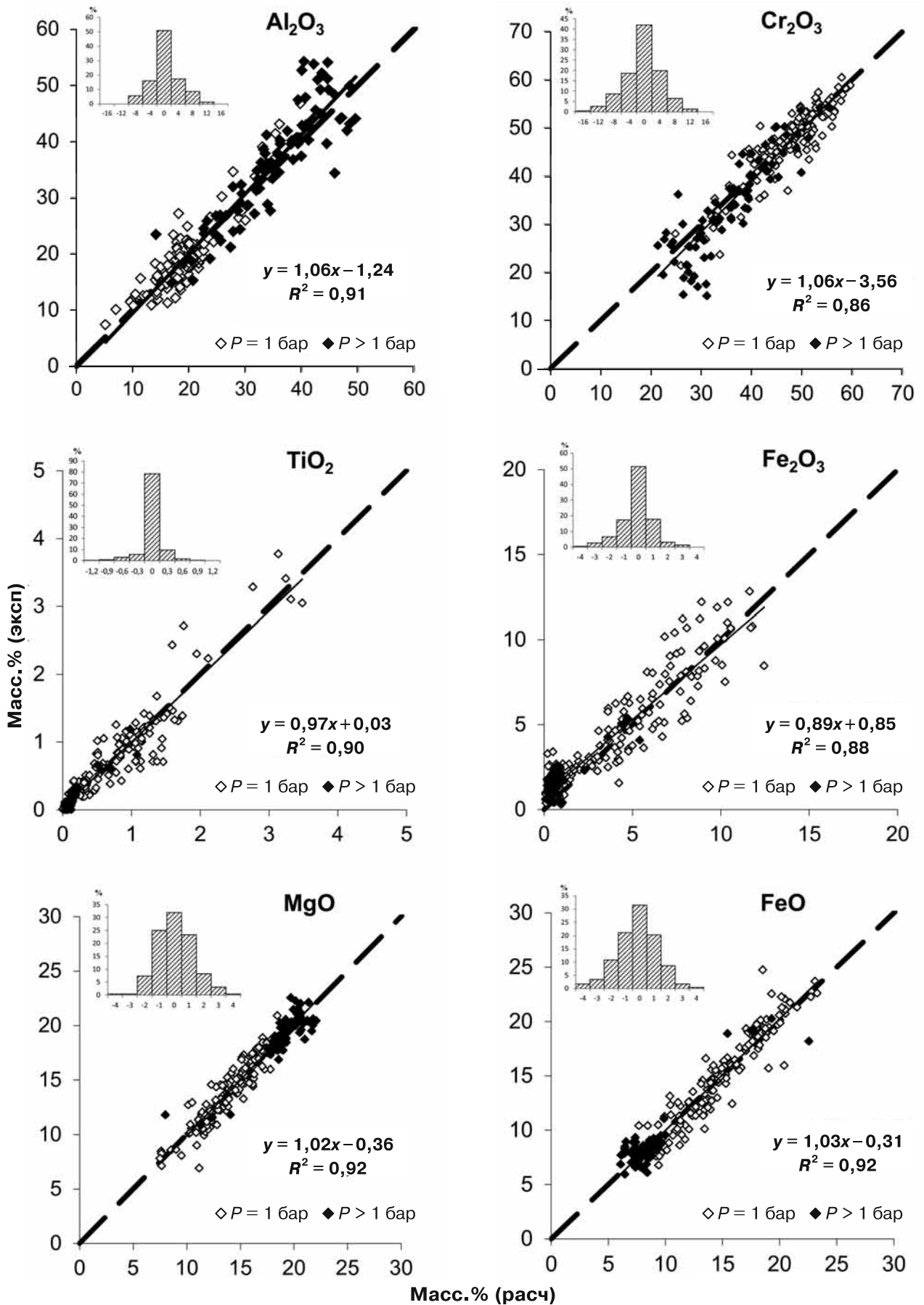


Рис. 1. Графики корреляции между рассчитанными по уравнениям (1) с коэффициентами из табл. 2 и экспериментальными составами хромшпинелидов и гистограммы распределения разностей между экспериментальными и расчетными значениями. Штриховая линия — линия равных значений

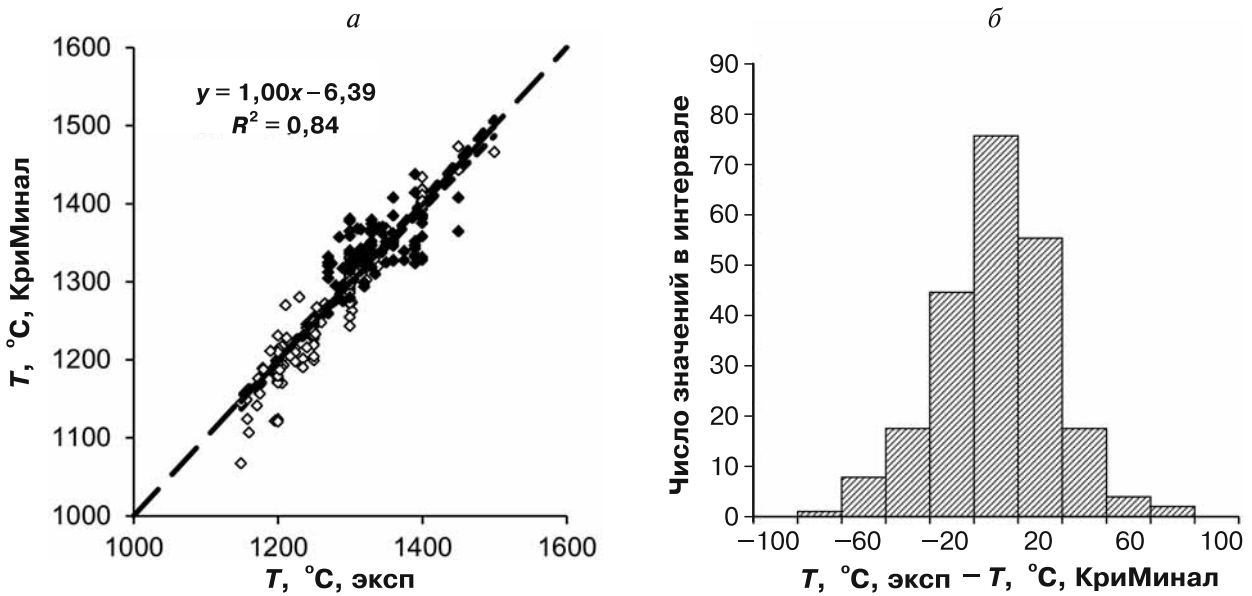


Рис. 2. Экспериментальные (а) и рассчитанные в КриМинал (б) температуры равновесия хромшпинелиды–силикатный расплав и гистограмма распределения разностей температур. Сплошная линия — линейный тренд, штриховая линия — линия равных значений (практически совпадают)

равно $0,18^\circ\text{C}$. Величины доверительного интервала на 95%-ном уровне надежности находятся в диапазоне от $\pm 3,8$ до $\pm 11,8^\circ\text{C}$. Разности между экспериментальными и рассчитанными значениями температуры и составами хромшпинелидов распределены по нормальному закону.

Сопоставление результатов воспроизведения экспериментальных и расчетных составов хромшпинелидов полученным нами термобарометром с результатами других авторов свидетельствуют о том, что они по крайней мере не хуже. Например, в работе [Ariskin, Nikolaev, 1996] средние отклонения расчетных значений от экспериментальных составляют для температуры кристаллизации хромитов 10°C , составов хромшпинелидов — 1–2 мол.%, что вполне сопоставимо с величинами доверительных интервалов, полученными нами. Главное достижение — единообразие вида нашего хромитового термобарометра с уравнениями для других фаз в программе КриМинал.

Верификация термобарометра на природных объектах. Смысл верификации состоял в сравнении реальной координаты появления кумулятивного хромита в вертикальном разрезе интрузива с уровнем его появления, рассчитанным по термобарометру. Этот уровень определялся пересечением кривой температуры ликвидуса хромшпинелидов (рассчитанной по полученному нами термобарометру) с рассчитанной программой КОМАГМАТ линией эволюции температуры магмы на поверхности растущего кумулула в ходе формирования магматического объекта.

Температура ликвидуса хромшпинелидов в программе КриМинал находится путем решения системы уравнения (1). При заданных составе, давлении и летучести кислорода итерационным методом находится такая температура, при

которой сумма миналов равна 1. Именно эта температура принимается за температуру ликвидуса хромшпинелида. Содержащаяся в правой части уравнений (1) информация для расчета содержаний миналов взята из реалистичной модели формирования расслоенного интрузива, построенной с помощью программы КОМАГМАТ (версия 3.5).

Для двух расслоенных интрузивов сотрудниками кафедры геохимии МГУ собрана необходимая петролого-геохимическая информация на Кивакском оливинит-норит-габброноритовом [Коптев-Дворников и др., 2001; Бычкова, Коптев-Дворников, 2004] и Бураковском дунит-габброноритовом массивах [Николаев и др., 1996; Пчелинцева и др., 2000]. На основе количественных характеристик построена реалистичная модель для Кивакского массива [Коптев-Дворников и др., 2011; Коптев-Дворников и др., 2012] (неопубликованные результаты моделирования структуры Бураковского интрузива предоставлены Е.В. Коптевым-Дворниковым).

Распределение хрома в породах вертикального разреза Кивакского оливинит-норит-габброноритового интрузива в основных чертах повторяет распределение ортопироксена (рис. 3, А). Это свидетельствует о том, что до появления кумулятивного ортопироксена в разрезе на глубине ~ 400 м не кристаллизовалась никакая другая хромконцентрирующая фаза. Таким образом, эти данные в сочетании с петрографическими наблюдениями свидетельствуют об отсутствии кумулятивного хромита в породах Кивакского интрузива.

В полном согласии с этим утверждением на рис. 3, Б видно, что в течение всего времени формирования интрузива температура магмы в камере была выше температуры ликвидуса хромшпинели-

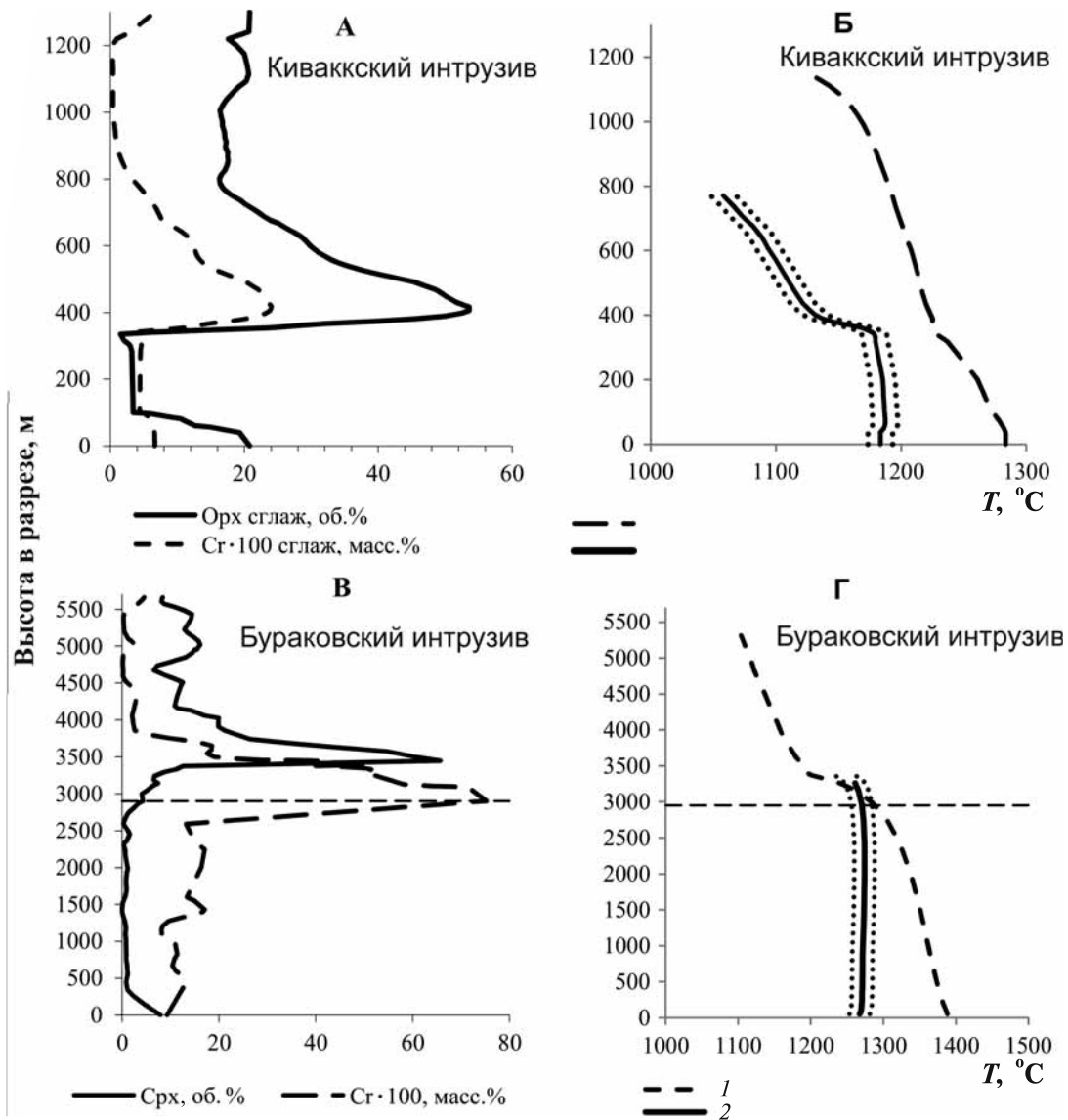


Рис. 3. Распределение ортопироксена и содержание хрома в вертикальном разрезе Киваккского интрузива (А); распределение клинопироксена и содержание хрома в вертикальном разрезе Бураковского интрузива (В). На графиках Б и Г — штриховая линия (1) — эволюция температуры по мере кристаллизации исходной магмы, сплошная линия (2) — изменение температуры ликвидуса хромшпинелидов, рассчитанной в программе КриМинал, с использованием приведенных нами термобарометров. Пунктирные линии ограничивают ширину доверительного интервала для температуры ликвидуса минерала

лидов, что и определяет отсутствие кумулятивной шпинели в породах разреза.

По данным Н.Ф. Пчелинцевой (личное сообщение), распределение Cr в Бураковском дунит-габброноритовом интрузиве характеризуется его концентрированием в верхних частях зоны дунитов (рис. 3, В). Поскольку кумулятивный клинопироксен (другая хромконцентрирующая фаза помимо хромита) появляется выше по разрезу, то максимум в распределении хрома на высоте 2900–3300 м отвечает появлению кумулятивного хромита. Именно на этом уровне (2900 м) на рис. 3, Г видно пересечение нижней границы доверительного интервала температуры ликвидуса хромшпинелидов и линии эволюции температуры расплава.

Влияние летучести кислорода на температуру ликвидуса хромшпинелидов. Поскольку уравнения для расчета содержания минералов хромшпинелидов

многопараметрические, можно предположить, что не существует простых зависимостей температуры ликвидуса от состава расплава. Мы решили проанализировать, как летучесть кислорода влияет на температуру ликвидуса хромшпинелидов при прочих равных условиях. Необходимая для этого анализа информация получена при верификации термобарометра на материале реалистичной модели затвердевания Бураковского интрузива (поскольку только в этом интрузиве присутствуют хромшпинелиды).

Значение логарифма летучести кислорода $\lg fO_2$, принятое в реалистичной модели интрузива, по мере кристаллизации изменяется от $-9,38$ до $-10,4$. Мы смоделировали температуру ликвидуса хромшпинелидов в условиях $(\lg fO_2 + 1)$ и $(\lg fO_2 - 1)$ (рис. 4). При прочих равных условиях температура ликвидуса хромшпинелидов снижается приблизи-

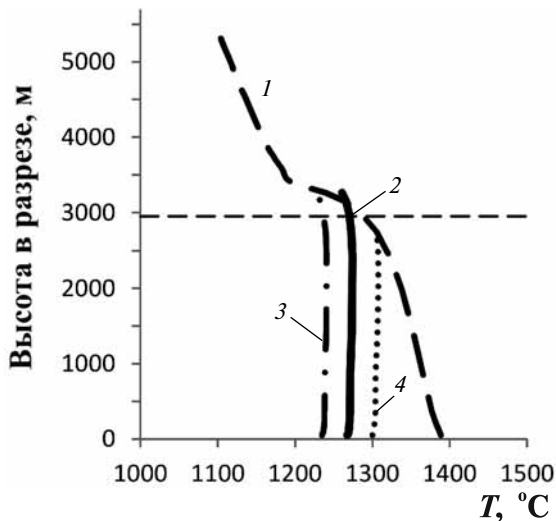


Рис. 4. Зависимость температуры ликвидуса хромшпинелидов (TL) от летучести кислорода в разрезе Бураковского интрузива: 1 — эволюция температуры по мере кристаллизации исходной магмы; 2 — изменение температуры ликвидуса хромшпинелидов, рассчитанной в программе КриМинал при заданной летучести кислорода; 3 — изменение температуры ликвидуса хромшпинелидов при условии $\lg f_{O_2} = -1$; 4 — изменение температуры ликвидуса хромшпинелидов при условии $\lg f_{O_2} = +1$

тельно на 35°C при уменьшении $\lg f_{O_2}$ на единицу, что заметно влияет на высоту появления кумулятивных хромшпинелидов в разрезе Бураковского интрузива.

Выводы. 1. Разработана система уравнений хромшпинелидового ликвидусного термобарометра,

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Арискин А.А., Бармина Г.С. Моделирование фазовых равновесий при кристаллизации базальтовых магм. М.: МАИК «Наука/Интерпериодика», 2000. 363 с.

Арискин А.А., Мешалкин С.С., Альмеев Р.Р. и др. Информационно-поисковая система ИНФОРЭКС: Анализ и обработка экспериментальных данных по фазовым равновесиям изверженных пород // Петрология. 1997. Т. 5, № 1. С. 32–41.

Арьяева Н.С., Коптев-Дворников Е.В., Бычков Д.А. Сульфидный термобарометр высокой точности для моделирования сульфид-силикатной ликвации. Метод вывода и верификация // Вестн. СПбГУ. 2013. № 7. С. 28–36.

Бетехтин А.Г. Курс минералогии: Учебное пособие. М.: КДУ, 2007. 721 с.

Бычков Д.А., Коптев-Дворников Е.В. Программа КриМинал для моделирования равновесия расплав — твердые фазы при заданном валовом составе системы // Мат-лы междунар. конф. «Ультрамафит-мафитовые комплексы складчатых областей докембрия». Улан-Удэ: Изд-во БурНЦ СО РАН, 2005. С. 122–123.

Бычкова Я.В., Коптев-Дворников Е.В. Ритмическая расчлененность кивакского типа: геология, петрография, петрохимия, гипотеза формирования // Петрология. 2004. Т. 12, № 3. С. 281–302.

Коптев-Дворников Е.В., Арьяева Н.С., Бычков Д.А. Уравнение термобарометра для описания сульфид-силикатной ликвации в базитовых системах // Петрология. 2012. Т. 20, № 5. С. 495–513.

тра, совместимая по форме с ранее выведенными термобарометрами для силикатных минералов и сульфидной жидкости. Экспериментальное содержание оксидов воспроизводится с погрешностью не более чем $\pm 1,5$ масс.%, величины доверительного интервала на 95%-ном уровне надежности для температуры находятся в диапазоне от ± 4 до $\pm 12^\circ\text{C}$.

2. Расчеты температуры ликвидуса хромшпинелидов в программе КриМинал по разработанным термобарометрам с использованием результатов численного моделирования в программе КОМАГМАТ процессов формирования Бураковского интрузива предсказали появление кумулятивных хромшпинелидов в вертикальном разрезе с погрешностью ± 50 м.

3. При прочих равных условиях уменьшение летучести кислорода понижает рассчитанную температуру ликвидуса хромшпинелидов, что приводит к повышению вертикальной координаты появления хромшпинелидов в разрезе интрузива.

4. По результатам верификации термобарометра хромшпинелид-расплав допущения, принятые при его разработке (вид уравнения, экспериментальные выдержки для $T > 1200^\circ\text{C}$, постулирование летучести кислорода для высокобарных экспериментов), оказались оправданными.

Благодарности. Авторы благодарны М.В. Борису, С.А. Воробьеву, А.А. Арискину (МГУ) и О.А. Луканину (ГЕОХИ РАН) за полезные советы и критические замечания.

Коптев-Дворников Е.В., Бычков Д.А. Геотермометры для широкого диапазона составов базитов: Мат-лы междунар. конф. «Ультрамафит-мафитовые комплексы складчатых областей докембрия». Иркутск. Изд-во СО РАН, 2007. С. 178–181.

Коптев-Дворников Е.В., Киреев Б.С., Пчелинцева Н.Ф., Хворов Д.М. Распределение кумулятивных парагенезисов, породообразующих и второстепенных элементов в вертикальном разрезе Кивакского интрузива (Олангская группа интрузивов, Северная Карелия) // Петрология. 2001. Т. 9, № 1. С. 3–27.

Коптев-Дворников Е.В., Ярошевский А.А., Вейс В.А. Направленная кристаллизация не является механизмом магматической эволюции // Вестн. ОНЗ РАН. 2011. Т. 3. NZ6040, doi:10.2205/2011NZ000170.

Коптев-Дворников Е.В., Ярошевский А.А., Френкель М.Я. Кристаллизационная дифференциация интрузивного магматического расплава. Оценка реальности седиментационной модели // Геохимия. 1979. № 4. С. 488–508.

Маракушев А.А. Кислотно-основные свойства химических элементов, минералов, горных пород и природных ресурсов. М.: Наука, 1982. 216 с.

Николаев Г.С., Коптев-Дворников Е.В., Ганин В.А. и др. Вертикальное строение Бураковско-Аганозерского расслоенного массива и распределение петрогенных элементов в его разрезе // Докл. РАН. 1996. Т. 347. С. 799–801.

Пчелинцева Н.Ф., Николаев Г.С., Коптев-Дворников Е.В., Гриневич Н.Г. Поведение Pt, Pd, Au, Cu и Ag в процессе кристаллизации Бураковского интрузива (Южная Карелия) // Докл. АН. 2000. Т. 375. № 4. С. 521–524.

Френкель М.Я. Тепловая и химическая динамика дифференциации базитовых магм. М.: Наука, 1995. 239 с.

Френкель М.Я., Ярошевский А.А. Кристаллизационная дифференциация интрузивного магматического расплава // Геохимия. 1978. № 5. С. 643–668.

Френкель М.Я., Ярошевский А.А., Арискин А.А. и др. Динамика внутрикамерной дифференциации базитовых магм. М.: Наука, 1988. 216 с.

Ariskin A.A., Nikolaev G.S. An empirical model for the calculation of spinel-melt equilibria in mafic igneous systems

at atmospheric pressure: 1. Chromian spinels // *Contribut. Miner. Petrol.* 1996. Vol. 123. P. 282–292.

Bychkov D., Koptev-Dvornikov E. CryMinal — The software for simulation of equilibrium crystallization // *Goldschmidt Abstr.* 2014. P. 319. URL: <http://goldschmidt.info/2014/uploads/abstracts/finalPDFs/A-Z.pdf> (дата обращения: 16.02.2016).

Poustovetov A.A. Numerical modeling of chemical equilibria between chromian spinel, olivine, and basaltic melt // Thesis (Ph.D.), *Dissertation Abstr. Intern. Canada.* 2000. Vol. 61–12 Section B. P. 6659. 136 p.

Sack R.O., Ghiorso U.S. An internally consistent model for the thermodynamic properties of Fe-Mg-titanomagnetite-aluminate spinels // *Contrib. Miner. Petrol.* 1991. Vol. 106. P. 474–505.

Поступила в редакцию
22.02.2016